

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①⑪ N° de publication : 2 790 478

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : 00 02712

⑤① Int Cl<sup>7</sup> : C 08 L 9/00, C 08 L 7/00, C 08 K 3/36, 5/20, 9/06 //  
(C 08 L 9/00, 61:06) (C 08 L 7/00, 61:06)

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 02.03.00.

③① Priorité : 03.03.99 JP 99055555.

⑦① Demandeur(s) : BRIDGESTONE CORPORATION —  
JP.

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 08.09.00 Bulletin 00/36.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été  
établi à la date de publication de la demande.*

⑥① Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦② Inventeur(s) : EZAWA NAOFUMI et KOMATSU  
HIDEKI.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET HARLE ET PHELIP.

⑤④ COMPOSITION DE CAOUTCHOUC ET PROCÉDE DE FABRICATION DE CETTE COMPOSITION.

⑤⑦ L'invention se rapporte à une composition de caout-  
chouc et un procédé de fabrication de cette composition, en  
particulier une technique permettant d'améliorer la résistan-  
ce à la rupture dans une composition de caoutchouc conte-  
nant de la silice en améliorant la dispersion de la silice.  
Application à la fabrication de chape de pneu.

FR 2 790 478 - A1



## ARRIERE-PLAN DE L'INVENTION

## Domaine de l'invention

L'invention concerne une composition de caoutchouc et un procédé pour fabriquer cette composition, en particulier une technique pour  
5 améliorer la résistance à la rupture dans une composition de caoutchouc contenant de la silice en améliorant la dispersion de la silice.

## Description de la technique apparentée

On a exigé il y a peu des articles prenant en compte les problèmes d'environnement et qui ont, comme propriétés requises dans un pneu, une  
10 faible résistance au roulement et une durabilité qui contribuent à une économie d'énergie et, par ailleurs, une propriété de freinage élevée pour apporter une certaine sécurité. Pour répondre à ces propriétés requises, on a utilisé une composition de caoutchouc contenant de la silice dans une chape de pneu.

## 15 RESUME DE L'INVENTION

Une composition de caoutchouc contenant de la silice a les avantages mentionnés ci-dessus et, en même temps, la composition de caoutchouc contenant de la silice a également l'inconvénient d'altérer la résistance à la rupture, ce qui affecte la résistance à l'usure. Par ailleurs,  
20 l'usinabilité se dégrade également, car le caoutchouc non vulcanisé acquiert une viscosité élevée en raison de l'agglomération de la silice. Pour résoudre les problèmes précités, on a développé divers modificateurs de dispersion. Cependant, les modificateurs éventuellement utilisés apportent une meilleure usinabilité et un module moindre.

25 Par suite, un but de l'invention vise une composition de caoutchouc d'excellente résistance à la rupture qui permet de remédier efficacement aux inconvénients tout en maintenant les avantages.

L'invention vise une composition de caoutchouc comprenant un ingrédient de caoutchouc, au moins 20 parties en poids de silice par  
30 100 parties de l'ingrédient de caoutchouc, et au moins un composé contenant des groupes amido, une résine phénolique et un agent de durcissement de la résine.

Dans une forme de réalisation préférée de la présente invention, la composition de caoutchouc contient par ailleurs un agent de couplage de  
35 type silane. Dans ce cas, l'agent de couplage de type silane est de préférence ajouté en quantité de 2-20% en poids par rapport à la quantité de silice. En outre, le composé contenant des groupes amido est de préférence

ajouté en quantité de 0,3-10 parties en poids par 100 parties en poids de l'ingrédient de caoutchouc.

L'invention vise également un procédé de fabrication d'une composition de caoutchouc qui comprend l'étape de mélange d'un ingrédient de caoutchouc, de silice, d'un composé contenant des groupes amido et d'une résine phénolique additionnée d'un agent de durcissement de la résine. Par ailleurs, l'invention vise un procédé de fabrication d'une composition de caoutchouc qui comprend l'étape de mélange d'un ingrédient de caoutchouc, de silice, d'un composé contenant des groupes amido, d'une résine phénolique et d'un agent de durcissement de la résine.

#### DESCRIPTION DES FORMES DE REALISATION PREFEREES

La composition de caoutchouc selon la présente invention contient 100 parties en poids d'ingrédient de caoutchouc et au moins 20 parties en poids de silice. Il est en effet nécessaire d'utiliser au moins 20 parties de silice en poids pour obtenir une faible résistance au roulement, une durabilité et une propriété de freinage élevée et le but de la présente invention est de résoudre les problèmes liés à une telle composition de caoutchouc, à savoir la résistance à la rupture et l'usinabilité.

On considère que, comme un groupe amido a une forte interaction avec la surface de la silice, le composé contenant le groupe amido peut être adsorbé sur la surface de la silice et, par suite, on contrôle l'agglomération et on améliore la dispersion. En conséquence, comme il y a moins d'agglomération de la silice, l'usinabilité peut être améliorée du fait de la réduction de la viscosité de la composition de caoutchouc.

Cependant, à la suite de l'amélioration de la dispersion de la silice, le module de la composition de caoutchouc peut diminuer. Cela a pour effet de réduire la propriété de freinage. Dans ce cas, le module peut être augmenté en ajoutant une résine et un agent de durcissement de la résine, mais, comme le mélange de la résine entraîne une réduction de la résistance au roulement, il est nécessaire qu'une faible quantité de la résine réagisse efficacement. Les composés suivants contenant des groupes amido peuvent, non sans surprise, promouvoir une réaction de résinification lorsqu'ils sont ajoutés conjointement avec la résine contenant l'agent de durcissement de la résine, en plus de l'amélioration de la dispersion de la silice. Par suite, on peut obtenir le module voulu en utilisant une petite quantité de résine. En effet, les présents composés contenant des groupes amido opèrent non

seulement comme modificateur de dispersion pour la silice, mais également comme promoteur de la réaction de résinification.

Comme composés contenant des groupes amido mélangés à la composition de caoutchouc de la présente invention, on peut citer le formamide, l'acétamide, le propionamide, le butyramide, le capronamide, l'amide d'acide laurique, le stéaramide, le succinamide, l'urée, la diméthylurée, le benzamide, le benzanilide, le N-cyclohexylpropionamide, l'amide de N,N-di(hydroxyéthylol), l' $\epsilon$ -caprolactame, le butyranilide, le succinimide, etc. Le reste acide est de préférence un composé aliphatique car, lorsqu'un noyau aromatique est proche du groupe amido, il est difficile pour la surface de la silice d'adsorber le composé contenant des groupes amido à sa surface en raison d'un empêchement stérique. Parmi toutes les substances citées, on préfère particulièrement le propionamide et le stéaramide. Les composés contenant des groupes amido peuvent être utilisés seuls ou en combinaison.

Le composé contenant des groupes amido est de préférence ajouté en quantité de 0,3-10 parties en poids par 100 parties en poids de l'ingrédient de caoutchouc. Lorsque cette quantité est inférieure à 0,3 partie en poids, on ne peut obtenir un effet de mélange suffisant, tandis que, lorsqu'elle dépasse 10 parties en poids, l'effet peut ne pas augmenter suffisamment.

Par ailleurs, dans la présente invention, on préfère ajouter encore un agent de couplage de type silane. La quantité à ajouter de l'agent de couplage de type silane est de préférence de 2-20% en poids par rapport à la quantité de silice. Cela est dû au fait que, lorsque la quantité est inférieure à 2% en poids, on ne peut obtenir un effet de mélange suffisant, tandis que, lorsqu'elle dépasse 20% en poids, la résistance à l'usure tend à diminuer.

En outre, on ajoutera une résine phénolique pour augmenter le module de la composition de caoutchouc. La résine phénolique est de préférence une résine novolaque. Concrètement, on peut citer une résine phénolique de type novolaque qui est dérivée du phénol, du crésol ou de la résorcine, une résine phénolique modifiée qui est produite en modifiant la résine précitée avec une huile animale ou une huile végétale, notamment de huile de colophane, de l'huile de suif, de l'huile de cajou, de l'huile de graines de lin, avec un acide insaturé tel que, l'acide linoléique, l'acide oléique, l'acide linolénique etc., avec un hydrocarbure aromatique, tel que

le xylène, le mésitylène, etc., ou avec un caoutchouc, tel qu'un caoutchouc nitrile, etc. On peut les utiliser seuls ou en combinaison.

La quantité à ajouter de cette substance est de préférence de 1-20 parties en poids par 100 parties en poids de l'ingrédient de caoutchouc. En effet, lorsque cette quantité est inférieure à une partie en poids, on ne peut développer un effet de mélange suffisant, tandis que, lorsqu'elle dépasse 20 parties en poids, les propriétés de la composition de caoutchouc peuvent diminuer pour former des agrégats en raison de la mauvaise dispersion de la résine dans le caoutchouc.

La résine phénolique et l'agent de durcissement de la résine peuvent être ajoutés simultanément ou, en variante, l'agent de durcissement de la résine peut être ajouté antérieurement à la résine phénolique. Comme exemples de l'agent de durcissement de la résine, on peut citer l'hexamine, l'hexaméthoxyméthylmélamine, etc. On préfère l'hexaméthoxyméthylmélamine.

La quantité à ajouter de l'agent de durcissement de la résine est de préférence de 1-50% en poids par rapport à la quantité de résine. En effet, lorsqu'elle est inférieure à 1% en poids, l'effet peut ne pas être suffisant, tandis que, lorsqu'elle est supérieure à 50% en poids, la vitesse de vulcanisation peut devenir rapide et l'usinabilité peut diminuer.

Dans la présente invention, on peut utiliser commodément comme ingrédient de caoutchouc au moins un caoutchouc choisi dans le groupe constitué du caoutchouc naturel et des caoutchoucs synthétiques de diènes. Comme caoutchouc synthétique de diène, on peut citer le caoutchouc de butadiène, le caoutchouc de styrène-butadiène, le caoutchouc d'isoprène, le caoutchouc butyle, le caoutchouc d'éthylène-propylène, etc.

En outre, dans la présente invention, on peut ajouter commodément des additifs généralement utilisés. Comme exemples d'additifs, on peut citer le noir de carbone, un antioxydant, un accélérateur de vulcanisation, un activateur accélérateur, un adoucisseur, etc.

La composition de caoutchouc de la présente invention peut être fabriqué par malaxage et vulcanisation des ingrédients ajoutés de manière usuelle. Le composé contenant des groupes amido peut être mélangé au caoutchouc après adsorption sur la silice ou sans adsorption sur la silice. Dans ce dernier cas, le composé contenant des groupes amido et la silice sont ajoutés simultanément.

La présente invention sera expliquée sur la base des exemples et des exemples comparatifs suivants.

Diverses compositions de caoutchouc sont préparées de manière usuelle selon la recette de mélange illustrée dans les tableaux 1 et 2. La  
5 résistance à la rupture, la viscosité de la composition de caoutchouc non vulcanisée, le module dynamique ( $G'$ ) et la perte d'hystérésis ( $\tan \delta$ ) sont mesurés sur chacune des compositions de caoutchouc. Les résultats des exemples 1 et 2 et des exemples comparatifs 2-4 sont représentés par un indice sur une base où l'exemple comparatif 1 correspond à 100, et les  
10 résultats des exemples 3 et 4 et des exemples comparatifs 6-8 sont représentés par un indice sur une base où l'exemple comparatif 5 correspond à 100.

**Tableau 1**  
(unité de mélange : partie en poids)

	Ex. comp. 1	Ex. 1	Ex. 2	Ex. comp. 2	Ex. comp. 3	Ex. comp. 4
Ingrédient de caoutchouc						
SBR#1500	80	80	80	80	80	80
BR 01	20	20	20	20	20	20
Noir de carbone (N234)	10	10	10	10	10	10
Silice	60	60	60	60	60	60
Acide stéarique	2	2	2	2	2	2
Antioxydant 6C	1	1	1	1	1	1
Si69	6	6	6	6	6	6
Activateur accélérateur d'oxyde de zinc	3	3	3	3	3	3
Accélérateur de vulcanisation						
DPG	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
NS	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
DM	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Soufre	1	1	1	1	1	1
Stéaramide	-	0,75	-	-	0,75	-
Propionamide	-	-	1	-	-	1
Résine phénolique	-	3	3	3	-	-
HMMM	-	2,25	2,25	2,25	-	-
Viscosité du caoutchouc non vulcanisé	100	85	87	101	86	88
Résistance à la rupture	100	110	110	103	95	95
Module dynamique (G')	100	115	113	108	90	90
Perte d'hystérésis (tan $\delta$ )	100	92	93	102	91	92

**Tableau 2**  
(unité de mélange : partie en poids)

	Ex. comp. 5	Ex. 3	Ex. 4	Ex. comp. 6	Ex. comp. 7	Ex. comp. 8
Ingrédient de caoutchouc						
SBR#1500	80	80	80	80	80	80
BR 01	20	20	20	20	20	20
Noir de carbone (N234)	35	35	35	35	35	35
Silice	35	35	35	35	35	35
Acide stéarique	2	2	2	2	2	2
Antioxydant 6C	1	1	1	1	1	1
Si69	3,5	3,5	0,5	3,5	3,5	3,5
Activateur accélérateur d'oxyde de zinc	3	3	3	3	3	3
Accélérateur de vulcanisation						
DPG	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
NS	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
DM	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Soufre	1	1	1	1	1	1
Stéaramide	-	0,75	-	-	0,75	-
Propionamide	-	-	1	-	-	1
Résine phénolique	-	3	3	3	-	-
HMMM	-	2,25	2,25	2,25	-	-
Viscosité du caoutchouc non vulcanisé	100	92	93	100	92	94
Résistance à la rupture	100	106	106	101	98	97
Module dynamique (G')	100	120	119	112	95	95
Perte d'hystérésis (tan δ)	100	94	95	101	93	95

- 5 SBR#1500 (marque déposée) : caoutchouc de copolymère de styrène-butadiène polymérisé en émulsion fabriqué par JSR Co.  
BR01 (marque déposée) : caoutchouc de butadiène fabriqué par JSR Co.  
Noir de carbone (N234) : Seast 7H (marque déposée) fabriqué par TOKAY CARBON CO. LTD



Silice : Nipsil AQ (marque déposée) fabriquée par NIPPON SILICA Co., Ltd.

6C : N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine

Si69 (marque déposée) : fabriqué par Degussa AG Co., Ltd., bis(3-triéthoxysilylpropyl) tétrasulfure

DPG : diphénylguanidine

NS : N-tert-butyl-2-benzothiazylsulfénamide

DM : disulfure de dibenzothiazyle

Résine phénolique : R-PR50235 (marque déposée) : fabriquée par Sumitomo DUREZ Co., Ltd.

HMMM : Cyrez 964 (marque déposée), agent de durcissement de la résine fabriqué par American Cyanamid Co.

Stéaramide :  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CONH}_2$  fabriqué par Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.

Propionamide :  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CONH}_2$  fabriqué par Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.

#### 15 **Résistance à la rupture**

Une éprouvette d'essai d'un modèle n° 3 en forme d'haltère de la norme JS K 6301-1995 est préparée à partir de chaque composition de caoutchouc. L'éprouvette d'essai est soumise à une traction aux deux extrémité et l'énergie requise avant rupture est mesurée. La valeur est transformée en indice comme mentionné ci-dessus. Plus l'indice est grand, meilleure est la résistance à la rupture.

#### **Module dynamique ( $G'$ ) et perte d'hystérésis ( $\tan \delta$ )**

Ils sont mesurés à une température de 50°C, sous une contrainte de 2% et à une fréquence de 15 Hz en utilisant un dispositif de mesure de viscoélasticité fabriqué par Rheometrics Co., Ltd. Chaque résultat est représenté par un indice. Plus l'indice est grand, meilleur est le module dynamique et, plus l'indice est faible, meilleure est la perte d'hystérésis.

#### **Viscosité (ML1+4 (125°C)) du caoutchouc non vulcanisé**

Elle est mesurée selon la norme ASTM-1646. Plus l'indice est faible, meilleure est la viscosité.

Selon la présente invention, la résistance à la rupture de la composition de caoutchouc mélangée à de la silice peut être améliorée et la composition de caoutchouc de la présente invention peut être utilisée pour un caoutchouc de chape de pneu de préférence.

### REVENDICATIONS

1. Composition de caoutchouc comprenant un ingrédient de caoutchouc et au moins 20 parties en poids de silice par 100 parties en poids de l'ingrédient de caoutchouc, et par ailleurs au moins un composé contenant des groupes amide, une résine phénolique et un agent de durcissement de la résine.

2. Composition de caoutchouc selon la revendication 1, dans laquelle la résine phénolique est une résine novolaque.

3. Composition de caoutchouc selon la revendication 1, dans laquelle la résine phénolique est une résine phénolique additionnée préalablement avec l'agent de durcissement de la résine.

4. Composition de caoutchouc selon la revendication 1, dans laquelle la composition de caoutchouc contient par ailleurs un agent de couplage de type silane.

5. Composition de caoutchouc selon la revendication 4, dans laquelle l'agent de couplage de type silane est ajouté en quantité de 2-20% en poids par rapport à la quantité de silice.

6. Composition de caoutchouc selon la revendication 1, dans laquelle le composé contenant des groupes amido est ajouté en quantité de 0,3-10 parties en poids par 100 parties en poids de l'ingrédient de caoutchouc.

7. Procédé de fabrication d'une composition de caoutchouc comprenant une étape de mélange d'un ingrédient de caoutchouc, de silice, d'un composé contenant des groupes amido et d'une résine phénolique additionnée à un agent de durcissement de la résine.

8. Procédé de fabrication d'une composition de caoutchouc comprenant une étape de mélange d'un ingrédient de caoutchouc, de silice, d'un composé contenant des groupes amido, d'une résine phénolique et d'un agent de durcissement de la résine.